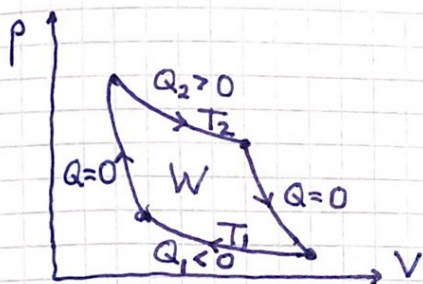


4. Entropi [LHL 17; YF 20]

(38)

4.1 Clausius' ulikhet [LHL 17.1]

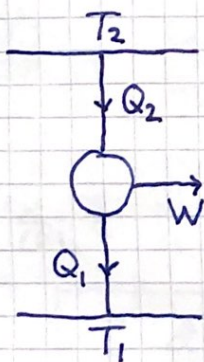
Reversibel Carnot-prosess:



$$\eta_c = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{dvs} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Reell prosess der varme uttrekkes med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:



2. lov

$$\eta < \eta_c \Rightarrow 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

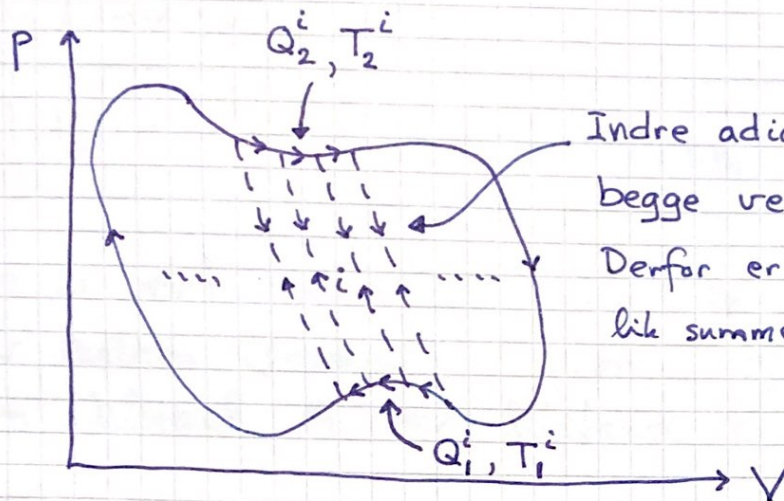
$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Dvs, for enhver slik kretsprosess:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

(39)

En vilkårlig kretsprosess kan betraktes som en sum av mange "små" kretsprosesser ($i=1,2,3,\dots,n$) som utveksler varme ($Q_2^i > 0$, $Q_1^i < 0$) med to varmereservoar ved temperatur T_2^i og T_1^i :



Indre adiabater gjennomløpes begge veier og kansellerer. Derfor er "ytre" kretsprosess lik summen av de n "små".

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0 \quad (i=1,2,3,\dots,n)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

$$\xrightarrow{n \rightarrow \infty} \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

Clausius' ulikhet, for en vilkårlig kretsprosess.

Hvis kretsprosessen er reversibel:

$$Q_1^i / T_1^i + Q_2^i / T_2^i = 0$$

og dermed

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0}$$

4.2 Entropi

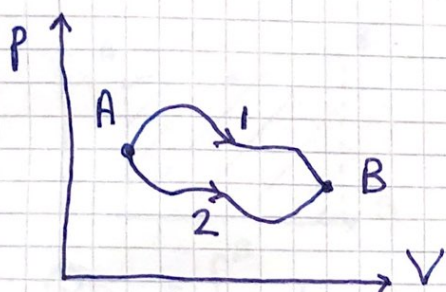
[LHL 17.1; YF 20.7]

(40)

$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$ betyr at størrelsen $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ er et totalt differensial med en tilhørende tilstandsfunksjon:

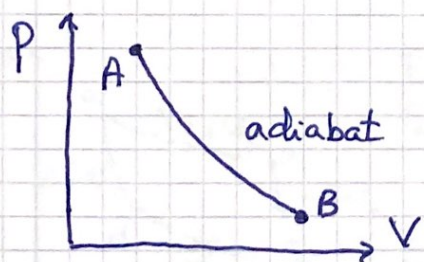
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} ; S = \text{entropi} ; \oint dS = 0$$

Da er entropiendringen $\Delta S = S_B - S_A$ uavhengig av hvilken (reversibel!) prosess systemet gjennomgår fra tilstand A til tilstand B:



$$\Delta S = S_B - S_A = \left\{ \int_A^B dS \right\}_1 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2$$

Reversibel og adiabatisk prosess:



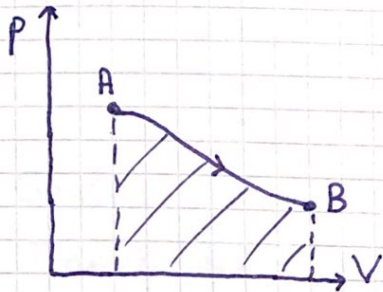
$$\begin{aligned} 0 &= dQ_{\text{rev}} = T dS \\ \Rightarrow dS &= 0 \text{ langs hele prosessen} \\ \Rightarrow S_B &= S_A ; \text{ en isentropisk prosess} \end{aligned}$$

For irrev. prosesser er $\oint dQ/T < 0$, og vi kan ikke sette $dQ/T = dS$. For irrev. adiabat er $\Delta Q = 0$ men $\Delta S \neq 0$. (Skal senere se at da er $\Delta S > 0$.)

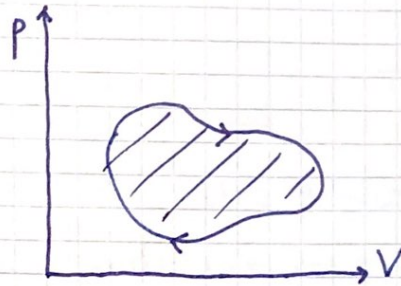
4.3 S-T-diagram

(41)

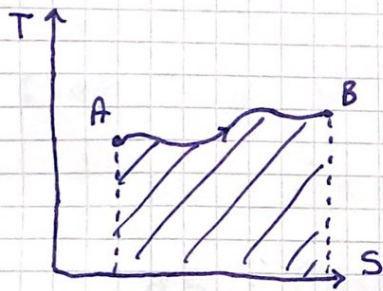
$$\begin{aligned} dW_{\text{rev}} &= p dV \Rightarrow \text{naturlig / nyttig med } pV\text{-diagram} \\ dQ_{\text{rev}} &= T dS \Rightarrow \text{---"--- } TS\text{-diagram} \end{aligned}$$



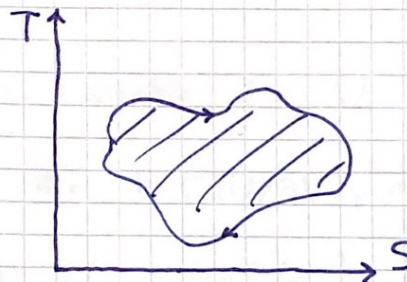
$$W_{\text{rev}} = \int_A^B p dV$$



$$W_{\text{rev}} = \oint p dV = Q_{\text{rev}}$$



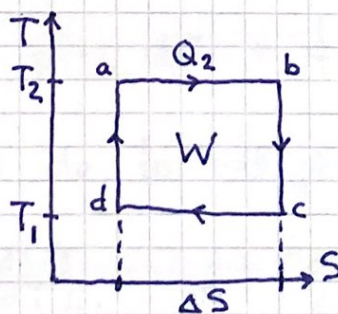
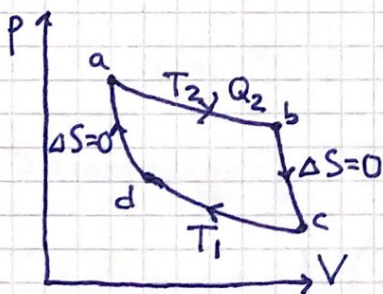
$$Q_{\text{rev}} = \int_A^B T dS$$



$$Q_{\text{rev}} = \oint T dS = W_{\text{rev}}$$

$$\oint dU = 0$$

Carnotprosessen:



$$W = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

$$Q_2 = T_2 \cdot \Delta S$$

$$\eta_c = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

4.4 Den termodynamiske identitet [LHL 17.5]

(42)

1. lov : $dQ = dU + dW$; $dQ_{\text{rev}} = dU + p dV$

2. lov : $dS = dQ_{\text{rev}}/T$; $dQ_{\text{rev}} = T dS$

$$\Rightarrow \boxed{T dS = dU + p dV} \quad \text{T DI}$$

Sentral sammenheng for reversible prosesser.
Inneholder kun tilstandsfunksjoner.

Eks: Hva er $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ uttrykt ved p og T ?

Løsning:

Med T og V som variable i U og S er

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$$

Fra TDI:

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Setter inn for dU :

$$dS = \frac{1}{T} (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + \frac{1}{T} [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p] dV$$

Sammenligning av de to uttrykkene for dS gir:

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T} (\frac{\partial U}{\partial T})_V \quad \text{og} \quad (\frac{\partial S}{\partial V})_T = \frac{1}{T} [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p]$$

Derivasjon mhp hvor V og T gir nå hvor
 $(\partial^2 S / \partial V \partial T)$ og $(\partial^2 S / \partial T \partial V)$, som må være
lik hverandre:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

(43)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p} \quad \text{PCH 4.18}$$

4.5 Differansen $C_p - C_v$ [LHL 17.5]

$$\text{Fra s. 20: } C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{PCH 4.18} \Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Dvs: 2. lov og entropien S knytter kalorimetriske målinger (C_p og C_v) direkte til formen på tilstandsligningen ($p(T)$, $V(T)$).

Siden $(\partial V / \partial T)_p$ ikke alltid er positiv (jf H_2O mellom $0^\circ C$ og $4^\circ C$), er dette foreløpig ikke bevis for at $C_p > C_v$.

$$\text{Men med syklisk regel: } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$$

fordi kompressibiliteten $\alpha_{\tau} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$ alltid.

Eksempler:

- Faste stoffer og væsker: $|\partial V / \partial p|$ liten $\Rightarrow C_p \approx C_v$
- Ideell gass:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

Tidligere begrunnet mikroskopisk (s. 16): Ingen vekselvirkninger mellom partiklene i gassen.

Nå med ren termodynamikk, 1. og 2. lov (TDI).

$$\frac{\partial V}{\partial p} = - \frac{nRT}{p^2} \Rightarrow C_p - C_v = -T \cdot \left(\frac{p}{T}\right)^2 \cdot \left(-\frac{nRT}{p^2}\right) = nR \quad (\text{som før})$$

4.6 ΔS i reversible prosesser [LHL 17.2; YF 20.7]

Vi ser på noen eksempler.

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konstant}$; $Q = L = \text{latent varme}$

$$\Rightarrow \underline{\Delta S = L/T}$$

$L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon

$$\Rightarrow S_{\text{fast}} < S_{\text{væske}} < S_{\text{gass}}$$

Eks 2: S som funksjon av T og V

$$TDI \Rightarrow dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Med $dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$
 samt PCH 4.18 og $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ får vi

$$dS = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$$

hvoretter kjennskap om tilstandsligningen (dvs $p(T, V)$)
 og $C_V(T)$ gjør det mulig å bestemme $S(T, V)$
 ved integrasjon.

Eks 3: Ideell gass

La oss anta konstant C_V i det aktuelle temperatur-
 området. (Mer om $C_V(T)$ senere.)

Med $p = nRT/V$ er $(\partial p / \partial T)_V = nR/V$ slik at

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Relativt en valgt referansetilstand (T_0, V_0) blir

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

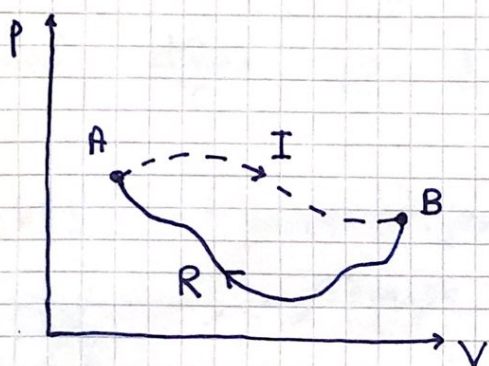
4.7 Prinsippet om entropiens økning [LHL 17.3; YF 20.7] (46)

Vi har fra før $dS = dQ_{\text{rev}}/T$ og dermed

$\Delta S = 0$ for reversible prosesser i et termisk isolert system

Med Clausius' ulikhet skal vi vise at generelt er

$$\Delta S \geq 0 \text{ i et termisk isolert system}$$



I: vilkårlig prosess fra A til B med $\Delta Q = 0$ (varmeisolert)

R: vilkårlig reversibel prosess fra B til A

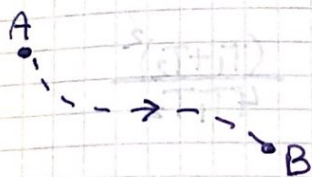
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \underbrace{\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I}_{=0 \text{ fordi } dQ=0 \text{ hele veien}} + \underbrace{\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right\}_R}_{= \int_B^A dS = S_A - S_B} \leq 0$$

$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0$ for den vilkårlige prosessen I i det varmeisolerte systemet

1. og 2. lov samlet:

Universets energi er konstant, dets entropi øker

4.10 ΔS i irreversible prosesser [LHL 17.3; YF20.7] (47)



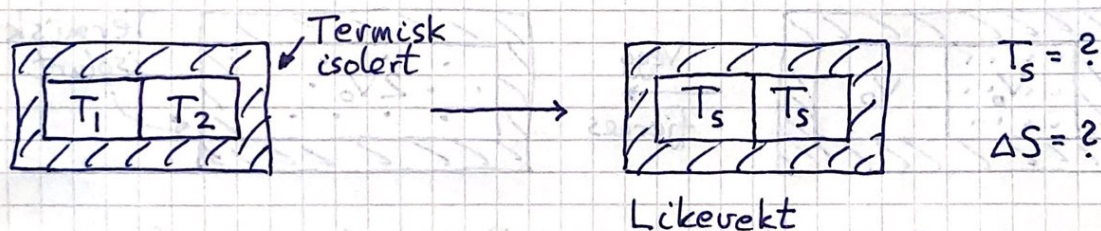
Vi kan ikke bruke $\int_A^B dQ/T$ for en irreversibel prosess for å beregne $\Delta S = S_B - S_A$.

Men: Vi kan velge en vilkårlig reversibel prosess og beregne

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

med $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

Eks 1: Temperaturutjevning mellom to identiske klosser



Løsning: $\Delta V \approx 0 \Rightarrow dS = C_V dT/T$; for en hypotetisk reversibel temp. utjevning for hver av de to klossene

Identiske klosser $\Rightarrow$ Samme $|\Delta T| = |\Delta Q|/C_V$ for klossene

$$\Rightarrow \underline{T_s = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)}$$

Entropiendring:

Starttilstand: $S_i = S_1 + S_2 = \int_0^1 dS + \int_0^2 dS$

$$= C_V \ln(T_1/T_0) + C_V \ln(T_2/T_0)$$

$$= C_V \ln(T_1 T_2 / T_0^2)$$

Her er T_0 en vilkårlig referansetemperatur

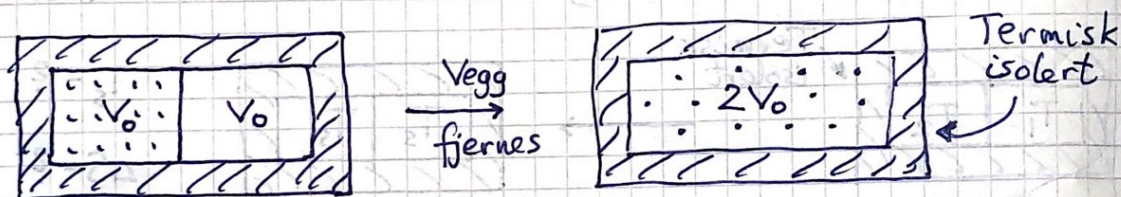
$$\text{Slutt-tilstand: } S_s = \int_{T_0}^{T_s} 2C_V \frac{dT}{T} = 2C_V \ln \frac{T_s}{T_0} = C_V \ln \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^2 \quad (48)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_s - S_i = C_V \ln \left(\frac{T_s^2}{T_1 T_2} \right) = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

$$= \underline{C_V \ln \left[1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right]}$$

Som ventet er $\Delta S > 0$: Varmer utveksles ved endelige temp. forskjeller mellom de to klossene. Da er prosessen irreversibel. Reversible prosesser krever infinitesimale temp. forskjeller når varme utveksles.

Eks 2: Irreversibel utvidelse av ideell gass.



Løsning: $Q=0$ (termisk isolert) og $W=0$ (gassen gjør ikke arbeid) slik at $\Delta U=0$ og $T=\text{konstant}$. Dermed kan vi beregne ΔS med utgangspunkt i $TdS = p dV$, dvs $dS = p dV/T = Nk_B dV/V$:

$$\Delta S = \int dS = Nk_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \underline{Nk_B \ln 2}$$

Som ventet ble $\Delta S > 0$ også her.